

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月29日

出願番号
Application Number: 特願2003-369596
[ST. 10/C]: [JP 2003-369596]

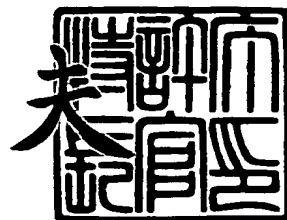
出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社



2003年12月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3100764

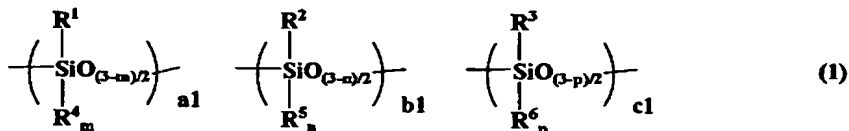
【書類名】 特許願
【整理番号】 20030505
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/004
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式
 会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 畠山 潤
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式
 会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 上田 貴史
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式
 会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 荻原 勤
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式
 会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 岩淵 元亮
【特許出願人】
 【識別番号】 000002060
 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100102532
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 好宮 幹夫
 【電話番号】 03-3844-4501
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 81205
 【出願日】 平成15年 3月24日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043247
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9506287

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

リソグラフィーで用いられる反射防止膜材料であって、少なくとも、下記一般式（１）で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むものであることを特徴とする反射防止膜材料。

【化 1】

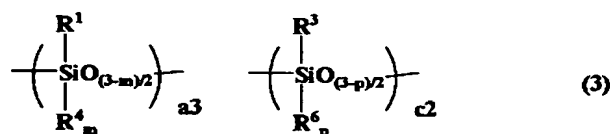
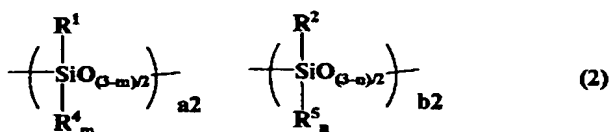


（式中、 R^1 は架橋基を有する 1 価の有機基、 R^2 は光吸収基を有する 1 価の有機基であり、 R^3 はカルボニル、エステル、ラクトン、アミド、エーテル、ニトリルから選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する 1 価の有機基であり、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $0.5 \leq a1 + b1 + c1 \leq 1$ の範囲である。 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 1～6 のフッ素化されたアルキル基であり、 m 、 n 、 p はそれぞれ 0 又は 1 である。）

【請求項 2】

リソグラフィーで用いられる反射防止膜材料であって、少なくとも、下記一般式（２）で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式（３）で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むものであることを特徴とする反射防止膜材料。

【化 2】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 m 、 n 、 p は前述の通り、 $0 < a2 < 1$ 、 $0 < b2 < 1$ 、 $0.5 \leq a2 + b2 \leq 1$ の範囲、 $0 < a3 < 1$ 、 $0 < c2 < 1$ 、 $0.5 \leq a3 + c2 \leq 1$ の範囲である。）

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載した反射防止膜材料であって、さらに有機溶剤及び／又は酸発生剤を含有するものであることを特徴とする反射防止膜材料。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載した反射防止膜材料であって、さらに架橋剤を含有するものであることを特徴とする反射防止膜材料。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜材料であって、該反射防止膜材料に含まれる高分子化合物が有する繰り返し単位中の前記光吸収基が、芳香族系の基又は Si-Si 結合を有する基であることを特徴とする反射防止膜材料。

【請求項 6】

少なくとも、基板上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜材料をベークして得られる反射防止膜を有するものであることを特徴とする基板。

【請求項 7】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして反射防止膜及び基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして反射防止膜をエッチングし、さらにパターンが形成された反射防止膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 9】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に有機膜を形成し、該有機膜の上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして反射防止膜をエッチングし、パターンが形成された反射防止膜をマスクにして有機膜をエッチングし、さらに基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止膜材料、反射防止膜を有する基板及びパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体素子などの製造工程における微細加工に好適に用いられる反射防止膜材料に関し、特に、珪素原子を含有する高分子化合物を主成分とする反射防止膜材料に関する。さらに、本発明は、これを用いた遠紫外線、ArFエキシマレーザー光（193 nm）、F₂レーザー光（157 nm）、Kr₂レーザー光（146 nm）、Ar₂レーザー光（126 nm）等での露光に好適な反射防止膜を有する基板、及び該基板へのパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

【0003】

レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源として、水銀灯のg線（436 nm）もしくはi線（365 nm）を光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、例えば64MビットDRAM加工方法の量産プロセスには、露光光源としてi線（365 nm）に代わって短波長のKrFエキシマレーザー（248 nm）が利用されるようになった。しかし、更に微細な加工技術（例えば、加工寸法が0.13 μm以下）を必要とする集積度1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー（193 nm）を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

【0004】

KrFエキシマレーザーを用いたリソグラフィー（以下、KrFリソグラフィーとする）の初期の段階に於いて、色消しレンズ、あるいは反射光学系などと、ブロードバンド光とを組み合わせたステッパー（露光装置）が開発された。しかし、色消しレンズあるいは非球面の反射光学系の精度が充分でなかったことから、狭帯域化したレーザー光と屈折光学系レンズの組み合わせが主流になった。一般に、単一波長露光においては、入射する光と、基板からの反射光とが干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。また、基板の凹凸によって光が集光あるいは散乱することによるハレーションと呼ばれる現象が起きることも知られている。定在波とハレーションは、どちらもパターンの線幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起こす。コヒーレントな単色光の使用は、短波長化とともに定在波やハレーションを更に増幅させる。このためハレーションや定在波を抑える方法として、フォトレジスト膜材料に吸光剤を入れる方法、フォトレジスト膜上面及び基板面に反射防止膜を敷く方法が提案された。

【0005】

しかし、吸光剤を入れる方法は、レジストパターン形状がテーパー形状になる問題が生じた。近年の波長の短波長化と、微細化の進行とともに、定在波とハレーションがパターン寸法変動に及ぼす問題が深刻化し、吸光剤を入れる方法では十分には対応できなくなった。

【0006】

フォトレジスト膜上面に反射防止膜を敷く方法では、反射防止膜（以下、上層透過型反射防止膜とする）は、原理的に定在波の低減だけに効果があり、ハレーションには効果がない。また、定在波を完全にうち消すための上層透過型反射防止膜の屈折率は、フォトレジスト膜の屈折率の平方根が理想的であるため、KrFリソグラフィーで用いられているポリヒドロキシスチレン系のフォトレジスト膜の屈折率1.8では、1.34が理想値である。ArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィー（以下、ArFリソグラフィーとする）に用いられている脂環族系アクリルのフォトレジスト膜の屈折率1.6では、理想

値が1.27となる。このような低い屈折率を有する材料は、パーフルオロ系の材料に限定されるが、反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能な方がプロセス的に有利であるため、水溶性材料であることが必要である。非常に疎水性の高いパーフルオロ系材料を水溶性にするために親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、KrFリソグラフィでは1.42前後、ArFリソグラフィにおいては1.5前後の値となる。このためKrFリソグラフィで、 $0.20\mu\text{m}$ 以下の加工寸法でパターン形成を行う場合は、吸光剤と上層透過型反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えることができなくなっている。ArFリソグラフィにおいては、前記理由により、上層透過型反射防止膜の効果は殆ど期待できず、KrFリソグラフィにおいても今後のさらなる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくる。

【0007】

そこで、基板面に反射防止膜を敷く方法、すなわちフォトレジスト膜の下地に反射防止膜を敷くことが必要になってきた。

フォトレジスト膜の下地とする反射防止膜は、その下がポリシリコンやアルミニウムなどの高反射基板の場合では、最適な屈折率(n 値)、消光係数(k 値)の材料を適切な膜厚に設定することによって、基板からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。

【0008】

図1は、波長193nmにおける反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。図1から、例えば、波長193nmにおいて、フォトレジスト膜の屈折率が1.8である時、その下の反射防止膜の屈折率(屈折率の実数部) $n=1.5$ 、消光係数(屈折率の虚数部) $k=0.5$ 、膜厚42nmであれば、反射率が0.5%以下になることが判る。

【0009】

しかし、下地基板に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。図1を見て判るように、反射防止膜の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い膜厚40~45nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率が変動する。

【0010】

そこで、反射防止膜材料に用いるベース樹脂の分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えコンフォーマル性を高めた材料が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、この場合、ベース樹脂の分子量が高くなると、スピコート後にピンホールが発生しやすくなるといった問題や、ろ過できなくなるといった問題、更には、経時的に粘度変動が生じ膜厚が変化するという問題や、ノズルの先端に結晶物が析出するという問題が生じる。しかも、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定される。

【0011】

そこで、次に、図1から膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい第3底辺以上の膜厚(170nm以上)を採用する方法が考えられる。この場合、 k 値が0.2~0.3の間で、膜厚が170nm以上であれば膜厚の変化に対する反射率の変動が小さく、しかも反射率を2.0%以下に抑えることができることになる。

【0012】

また、反射防止膜の下地が酸化膜や窒化膜などの透明膜で、さらにその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表面がCMP(化学的機械研磨; Chemical Mechanical Polishing)などで平坦化されていたとしても、透明膜の膜厚が変動する。この場合、その上の反射防止膜の膜厚は一定にする事は可能であるが、反射防止膜の下透明膜の膜厚が変動すると図1における最低反射率となる膜の厚みが透明膜の膜厚分だけ $\lambda/2n$ (λ :露光波長、 n :露光波長における透明膜の屈折率)の周期でずれることになる。反射防止膜の膜厚を、下地が反射膜の時の最低反射率となる膜厚55nmに設定した場合、透明膜の膜厚変動によって反射率が高い部分が出現する。この場合、下地透明膜の膜厚の変化に対する反射率を安定化するためにも、前述と同様反射防止膜の膜

厚を 170 nm 以上の厚膜にする必要がある。

【0013】

このような反射防止膜の材料は、無機系と有機系に大別できる。

無機系は SiON 膜が挙げられる。これは、シランとアンモニアの混合ガスによる CVD (化学気相成長; Chemical Vapor Deposition) などで形成され、フォトリソスト膜に対するエッチング選択比が大きい、フォトリソスト膜へのエッチングの負荷が小さい利点があるが、剥離が困難なため、適用できる場合に制限がある。また、窒素原子を含む塩基性のものであるため、ポジレジストではフッティング、ネガレジストではアンダーカットプロファイルになりやすいという欠点もある。

【0014】

有機系はスピンコートが可能で CVD やスパッタリングなどの特別な装置を必要としない点、フォトリソスト膜と同時に剥離可能な点、裾引き等の発生が無く形状が素直でフォトリソスト膜との接着性も良好である点が利点であり、多くの有機材料をベースとした反射防止膜材料が提案された。例えば、ジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂と吸光剤とからなるもの (例えば、特許文献 2 参照。) や、無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物 (例えば、特許文献 3 参照。)、樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの (例えば、特許文献 4 参照。)、カルボン酸基とエポキシ基と光吸収基を同一分子内に有するアクリル樹脂ベース型 (例えば、特許文献 5 参照。)、メチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの (例えば、特許文献 6 参照。)、ポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの (例えば、特許文献 7 参照。) 等が挙げられる。これら全ての有機材料をベースとした反射防止膜材料は、バインダーポリマーに吸光剤を添加、あるいはポリマーに置換基として光吸収基を導入する方法を採っている。しかし、吸光剤の多くが芳香族基、あるいは 2 重結合を有するため、吸光剤の添加によってドライエッチング耐性が高まり、フォトリソスト膜とのドライエッチング選択比がそれほど高くないという欠点がある。微細化が進行し、フォトリソスト膜の薄膜化にも拍車がかかっており、更に次世代の ArF リソグラフィーに於いては、フォトリソスト膜材料にアクリルまたは脂環族のポリマーを使うことになるため、フォトリソスト膜のエッチング耐性が低下する。更に、前述の通り、反射防止膜の膜厚を厚くしなければならないという問題もある。このため、エッチングは深刻な問題であり、フォトリソスト膜に対してエッチング選択比の高い、即ちフォトリソスト膜をマスクにして反射防止膜をエッチングする時にはエッチングスピードが速い反射防止膜が求められている。

【0015】

さらに、反射防止膜において最適な吸光係数を与えるための吸光剤が検討されている。KrF リソグラフィーでは特にアントラセン型、ArF リソグラフィーではフェニル型が提案されている。しかし、これらのものは、前述の通り、優れたドライエッチング耐性を有する置換基でもあり、ダイをペンダントさせたポリマーバックボーンをアクリルなどのエッチング耐性の低いポリマーにした場合においても実用的には限界がある。

【0016】

さらに、近年の高解像度化に伴ってフォトリソスト膜の薄膜化が進んでいる。薄膜化に伴ってフォトリソスト膜のエッチング耐性向上が求められているが、十分ではないのが現状である。そこで、薄膜フォトリソスト膜のパターン転写方法として、ハードマスク法が利用されている。

【0017】

被加工基板が、ポリシリコン (p-Si) などでは SiO₂ 膜、被加工基板が SiO₂ 膜を有するものでは SiN、W-Si、アモルファス Si などがハードマスクとして検討されている。更に、反射防止膜としての機能を兼ねた SiON 膜のハードマスクが提案されている (例えば、非特許文献 1 参照。)。ハードマスク法では、ハードマスクを残す場合と剥離する場合があるが、特に下地が SiO₂ 膜などの絶縁膜の場合、特に W-Si、アモルファス Si 膜は良導膜なので剥離する事が必要である。ハードマスクが SiN 膜の

場合は、これは絶縁膜なので場合によっては剥離する必要がないが、 SiO_2 と構成元素が似ているため、ハードマスクとしての本来の機能としてのエッチング選択比が低いという欠点がある。

【0018】

【特許文献1】特開平10-69072号公報

【特許文献2】特公平7-69611号公報

【特許文献3】米国特許第5294680号明細書

【特許文献4】特開平6-118631号公報

【特許文献5】特開平6-118656号公報

【特許文献6】特開平8-87115号公報

【特許文献7】特開平8-179509号公報

【非特許文献1】SPIE 2000 Vol. 4226 p93

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

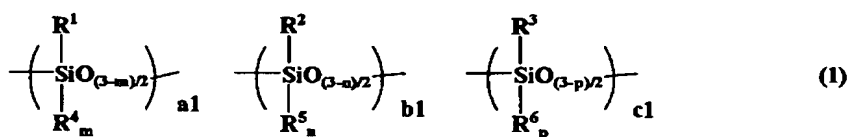
本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、短波長の露光に対して優れた反射防止効果を有し、またエッチング選択比が高く、即ち、フォトレジスト膜に対してエッチング速度が十分に速く、被加工基板よりもエッチング速度が十分に遅く、さらに、反射防止膜の上のフォトレジスト膜に形成するレジストパターン形状を垂直形状にできる反射防止膜材料を提供し、且つこの反射防止膜材料を用いて基板上にパターンを形成する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、リソグラフィーで用いられる反射防止膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むものであることを特徴とする反射防止膜材料を提供する(請求項1)。

【化3】

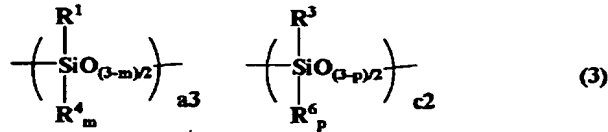
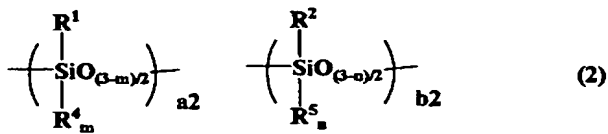


(式中、 R^1 は架橋基を有する1価の有機基、 R^2 は光吸収基を有する1価の有機基であり、 R^3 はカルボニル、エステル、ラクトン、アミド、エーテル、ニトリルから選ばれる少なくとも1つの官能基を有する1価の有機基であり、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $0.5 \leq a1 + b1 + c1 \leq 1$ の範囲である。 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～6のフッ素化されたアルキル基であり、 m 、 n 、 p はそれぞれ0又は1である。)

【0021】

また、本発明は、リソグラフィーで用いられる反射防止膜材料であって、少なくとも、下記一般式(2)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(3)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むものであることを特徴とする反射防止膜材料を提供する(請求項2)。

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 m 、 n 、 p は前述の通り、 $0 < a2 < 1$ 、 $0 < b2 < 1$ 、 $0.5 \leq a2 + b2 \leq 1$ の範囲、 $0 < a3 < 1$ 、 $0 < c2 < 1$ 、 $0.5 \leq a3 + c2 \leq 1$ の範囲である。)

尚、一般式(2)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物と、一般式(3)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物のブレンド比としては、一般式(3)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物の重量を1とした時、一般式(2)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を、0.1以上1.0以下の範囲でブレンドするのが好ましく、0.2以上5以下の範囲でブレンドするのがより好ましい。

【0022】

これらの反射防止膜材料を用いた反射防止膜は、特に短波長光を用いたリソグラフィーにおいて、露光時に、ハレーションや定在波を十分に抑えることができるといった優れた反射防止効果を有するものである。また、露光時に、前記反射防止膜からその上のフォトレジスト膜への酸拡散を防ぐことができるため、レジストパターンを垂直形状にできる。さらに、エッチング選択比が高いものであり、反射防止膜のエッチング時にはフォトレジスト膜に対してエッチングスピードが速く、基板のエッチング時には基板よりもエッチングスピードが遅い。したがって、リソグラフィーにより、基板に微細なパターンを高精度で形成することが可能となる。

【0023】

また、本発明の反射防止膜材料は、さらに有機溶剤及び／又は酸発生剤を含有するのが好ましい(請求項3)。

【0024】

このように、上記本発明の反射防止膜材料が、さらに有機溶剤及び／又は酸発生剤を含有することで、基板等への塗布後のベーク等により、反射防止膜内での架橋反応を促進することができる。したがって、このような反射防止膜は、フォトレジスト膜とのミキシングの恐れが少なく、フォトレジスト膜への酸の拡散が少ないものとなる。

【0025】

さらに、本発明の反射防止膜材料は、さらに架橋剤を含有するのが好ましい(請求項4)。

【0026】

このように、上記本発明の反射防止膜材料が、さらに架橋剤を含有することで、基板等への塗布後のベーク等により、反射防止膜内での架橋反応を一層促進することができる。

【0027】

また、本発明の反射防止膜材料は、該反射防止膜材料に含まれる高分子化合物が有する繰り返し単位中の前記光吸収基が、芳香族系の基又はSi-Si結合を有する基であるものとすることができる(請求項5)。

【0028】

このように、反射防止膜材料に含まれる高分子化合物が有する繰り返し単位中の前記光吸収基が、芳香族系の基又はSi-Si結合を有する基であれば、該反射防止膜材料を用

いた反射防止膜は、優れた反射防止効果を有するものとでき、十分にハレーションや定在波を抑えることができる。

【0029】

また、本発明は、少なくとも、基板上に本発明の反射防止膜材料をベークして得られる反射防止膜を有するものであることを特徴とする基板を提供する（請求項6）。

【0030】

このように、少なくとも、基板上に本発明の反射防止膜材料をベークして得られる反射防止膜を有する基板であれば、これを用いて、リソグラフィーによりパターンを形成すれば、微細なパターンを高精度で形成することが可能なものとなる。

【0031】

また、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に本発明の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトリソグロ膜材料を塗布し、プリベークしてフォトリソグロ膜を形成し、該フォトリソグロ膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトリソグロ膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトリソグロ膜をマスクにして反射防止膜及び基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する（請求項7）。

【0032】

このように、本発明の反射防止膜材料を用いて、リソグラフィーにより基板にパターンを形成すれば、基板に微細なパターンを高精度で形成することができる。

【0033】

また、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に本発明の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトリソグロ膜材料を塗布し、プリベークしてフォトリソグロ膜を形成し、該フォトリソグロ膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトリソグロ膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトリソグロ膜をマスクにして反射防止膜をエッチングし、さらにパターンが形成された反射防止膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する（請求項8）。

【0034】

このように、本発明の反射防止膜材料を用いて、これをマスクとして基板にパターンを形成することができ、基板に微細なパターンを高精度で形成することができる。

【0035】

また、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に有機膜を形成し、該有機膜の上に請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトリソグロ膜材料を塗布し、プリベークしてフォトリソグロ膜を形成し、該フォトリソグロ膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトリソグロ膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトリソグロ膜をマスクにして反射防止膜をエッチングし、パターンが形成された反射防止膜をマスクにして有機膜をエッチングし、さらに基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する（請求項9）。

【0036】

このように、本発明の反射防止膜材料は、基板に有機膜を介して形成するようにしてもよく、これを用いてリソグラフィーにより基板にパターンを形成すれば、基板に微細なパターンを高精度で形成することができる。

【発明の効果】

【0037】

以上説明したように、本発明の反射防止膜材料を用いれば、特に短波長での露光に対して、十分な反射防止効果を発揮できるだけの n 値、 k 値を有する上に、エッチング選択比

が高い、即ち、フォトリソ膜に対してエッチング速度が十分に速く、被加工基板よりもエッチング速度が十分に遅い反射防止膜を得ることができる。従って、この反射防止膜は、被加工基板に対するハードマスクとしての効果も高いものである。さらに、この反射防止膜の上のフォトリソ膜に形成するレジストパターン形状も、逆テーパー、裾引き等の発生が無い垂直形状にできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明について説明する。

反射防止膜に要求される性能の一つとして、フォトリソ膜に対してエッチング選択比が高い、即ちフォトリソ膜に対してエッチングスピードが速いことが挙げられる。一般に、珪素を含む材料を用いた反射防止膜は、フルオロカーボン系のガスを用いたエッチング条件において、エッチング速度が速く、フォトリソ膜に対して高いエッチング選択比が得られることが知られており、珪素原子を含む反射防止膜を用いることによってエッチングの選択比を飛躍的に高めることができると考えられる。例えば、フェニル基がペンダントされたポリシランを骨格とするKrFリソグラフィ用の反射防止膜が提案され（例えば、特開平11-60735号公報参照。）、高いエッチング選択比が達成されている。

【0039】

さらに、シリカ系絶縁膜形成用塗布液が提案されている（例えば、特開昭57-83563号公報、特開昭57-131250号公報、特開昭56-129261号公報、特許3287119号明細書参照。）。この技術を用いて、多層レジストプロセスにおける下層膜として、珪素含有ポリマーを用いる多くのパターン形成方法が提案されている。例えば、基板上に有機膜を形成し、その上にシリカガラスをスピコートし、その上のレジストパターンをシリカガラス層に転写、次に酸素ガスエッチングで有機膜層にパターン転写、最後に基板を加工する3層プロセスが提案されている（例えば、特許第3118887号明細書、特開2000-356854号公報参照。）。反射防止膜としての効果も兼ねたシリカガラス層、シルセスキオキサンポリマー材料が提案されている（例えば、特開平5-27444号公報、特開平6-138664号公報、特開2001-53068号公報、特開2001-92122号公報、特開2001-343752号公報参照。）。更に、反射防止膜とハードマスクの機能を兼ねそろえたシルセスキオキサンポリマーをベースとした組成物が提案されている（例えば、米国特許第6420088号明細書参照。）。

【0040】

さらに、反射防止膜に要求される性能の一つとして、フォトリソ膜とのインターミキシングがないこと、フォトリソ膜層への低分子成分の拡散がないことも挙げられる（Proc. SPIE Vol. 2195, 225-229 (1994)）。これらを防止するために、一般的に反射防止膜材料を基板等にスピコート後、ベークして熱架橋するという方法が採られている。

【0041】

一方、反射防止膜の上のレジストパターンは、裾引き或いはアンダーカットがない垂直な形状であることが望まれる。裾引き形状では、反射防止膜のエッチング後に寸法変換差が生じ、アンダーカット形状（逆テーパー形状ともいう）では現像後にレジストパターンの倒れが生じるからである。

【0042】

酸による架橋がポジ型レジストにおいて、裾引き低減に有効であることが報告されている（Proc. SPIE Vol. 3678, 241-250 (1999)）。架橋剤を添加し、酸により架橋させる方法は反射防止膜材料において重要であり、裾引き低減のためには架橋剤の添加が有効とされている（例えば、米国特許6420088号明細書、特開2001-53068号公報参照。）。

【0043】

現像後のフォトリソグロフィー用膜の断面パターンが逆テーパー形状になる問題が発生していることについては、これは、反射防止膜の架橋反応に用いられる酸がフォトリソグロフィー膜層に移動し、ベーク時にフォトリソグロフィー膜の酸不安定基を脱離させたこと、あるいはフォトリソグロフィー膜中に添加されているアミン化合物を中和させてしまったことが原因と考えられる。フォトリソグロフィー膜層に酸が移動しないようにするためには、反射防止膜に発生する酸をバルキーなものにする方法が挙げられるが、架橋反応も進行しにくくなり、フォトリソグロフィー膜とのインターミキシングの原因となるので好ましくない。

【0044】

ここで、ArFリソグロフィー用の有機反射防止膜として、ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルアクリレート、スチレンの3元共重合体を用いた材料が提案されている（SPIE Vol. 3678 p702 (1999)）。架橋システムとしてはヒドロキシエチルメタクリレートとグリコールウリル系の架橋剤を用いている。ここで注目したのはメチルアクリレートの存在であり、このものを共重合することによって、この反射防止膜の上のレジストパターンが逆テーパー形状になるのを防止している。メチルアクリレートはレジストとの密着性を向上させ、酸拡散を抑える効果もあると考えられる。

【0045】

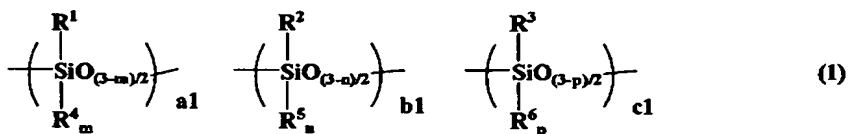
本発明者らは、鋭意検討及び研究を重ねた結果、反射防止膜の上のレジストパターンが逆テーパー形状になるのを防止するためには、架橋後の反射防止膜中に酸を閉じこめておく必要があり、このためには、カルボニル、エステル、ラクトン、アミド、エーテル、ニトリル基から選ばれる少なくとも1つの官能基を持つポリマーを用いることが有効であるとの結論に達した。したがって、本発明者らは、前記官能基をペンダントしたシロキサンポリマーを反射防止膜材料のベースとして用いることで、該反射防止膜材料から形成された反射防止膜は、短波長の露光に対して優れた反射防止膜として機能し、しかもエッチング選択比が非常に高いものとできる上に、反射防止膜の上のレジストパターン形状を垂直形状に保つことができることに想到し、本発明を完成した。

【0046】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明は、リソグロフィーで用いられる反射防止膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むものであることを特徴とする反射防止膜材料を提供する。

【化5】

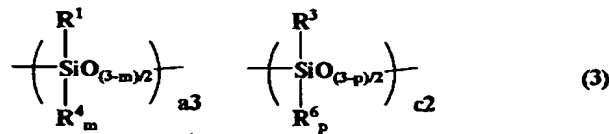
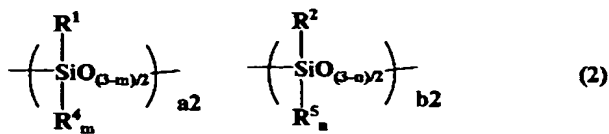


(式中、 R^1 は架橋基を有する1価の有機基、 R^2 は光吸収基を有する1価の有機基であり、 R^3 はカルボニル、エステル、ラクトン、アミド、エーテル、ニトリルから選ばれる少なくとも1つの官能基を有する1価の有機基であり、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $0.5 \leq a1 + b1 + c1 \leq 1$ の範囲である。 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～6のフッ素化されたアルキル基であり、 m 、 n 、 p はそれぞれ0又は1である。)

【0047】

また、リソグロフィーで用いられる反射防止膜材料であって、少なくとも、下記一般式(2)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(3)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むものであることを特徴とする反射防止膜材料を提供する。

【化 6】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 m 、 n 、 p は前述の通り、 $0 < a2 < 1$ 、 $0 < b2 < 1$ 、 $0.5 \leq a2 + b2 \leq 1$ の範囲、 $0 < a3 < 1$ 、 $0 < c2 < 1$ 、 $0.5 \leq a3 + c2 \leq 1$ の範囲である。)

尚、一般式(2)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物と、一般式(3)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物のブレンド比としては、一般式(3)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物の重量を1とした時、一般式(2)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を、0.1以上1.0以下の範囲でブレンドするのが好ましく、0.2以上5以下の範囲でブレンドするのがより好ましい。

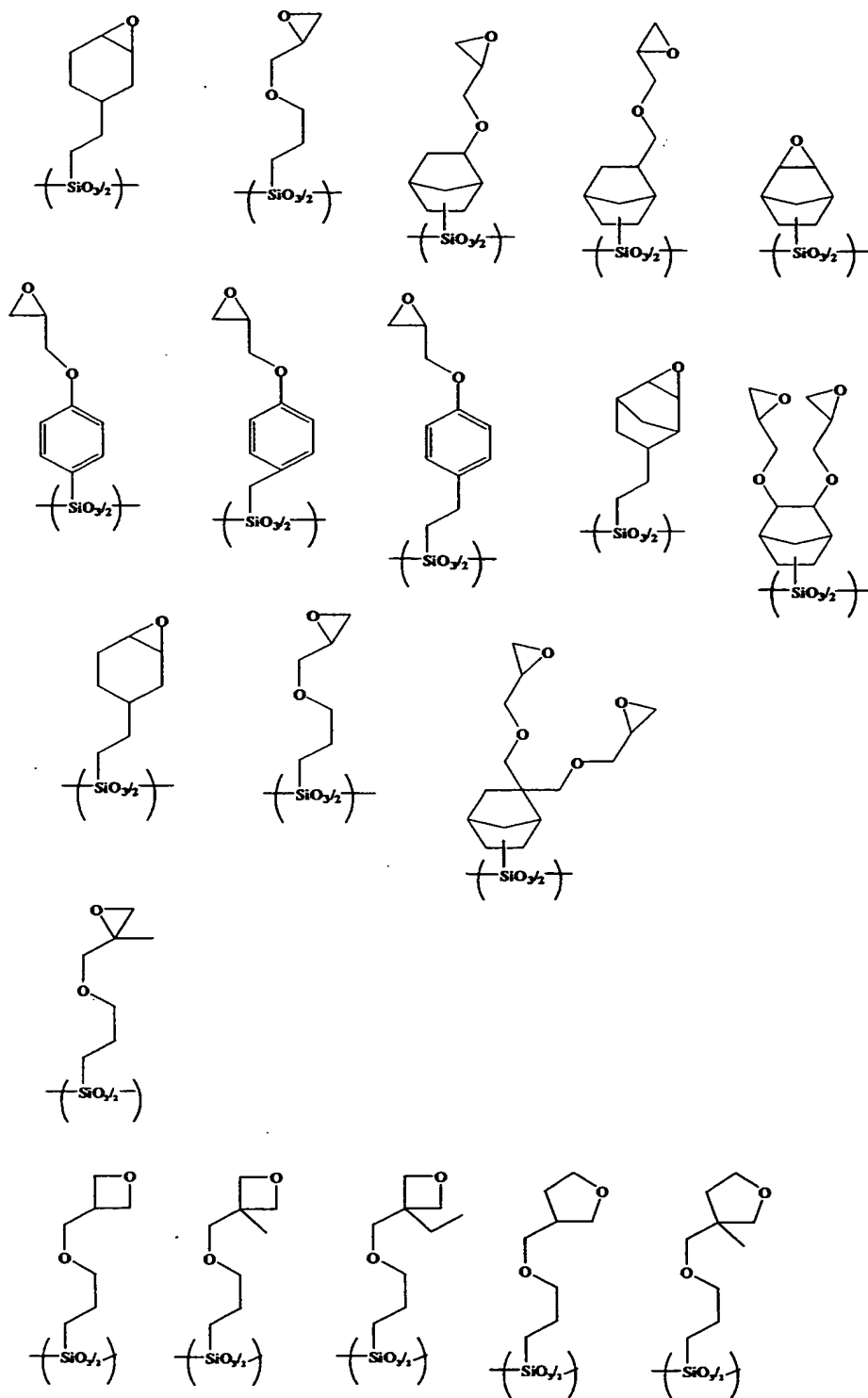
【0048】

これらの反射防止膜材料を用いた反射防止膜は、特に短波長光を用いたリソグラフィーにおいて、露光時に、ハレーションや定在波を十分に抑えることができるといった優れた反射防止効果を有するものである。また、露光時に、前記反射防止膜からその上のフォトレジスト膜への酸拡散を防ぐことができるため、レジストパターンを垂直形状にできる。さらに、エッチング選択比が高いものであり、反射防止膜のエッチング時にはフォトレジスト膜に対してエッチングスピードが速く、基板のエッチング時には基板に対してエッチングスピードが遅い。したがって、リソグラフィーにより、基板に微細なパターンを高精度で形成することが可能となる。

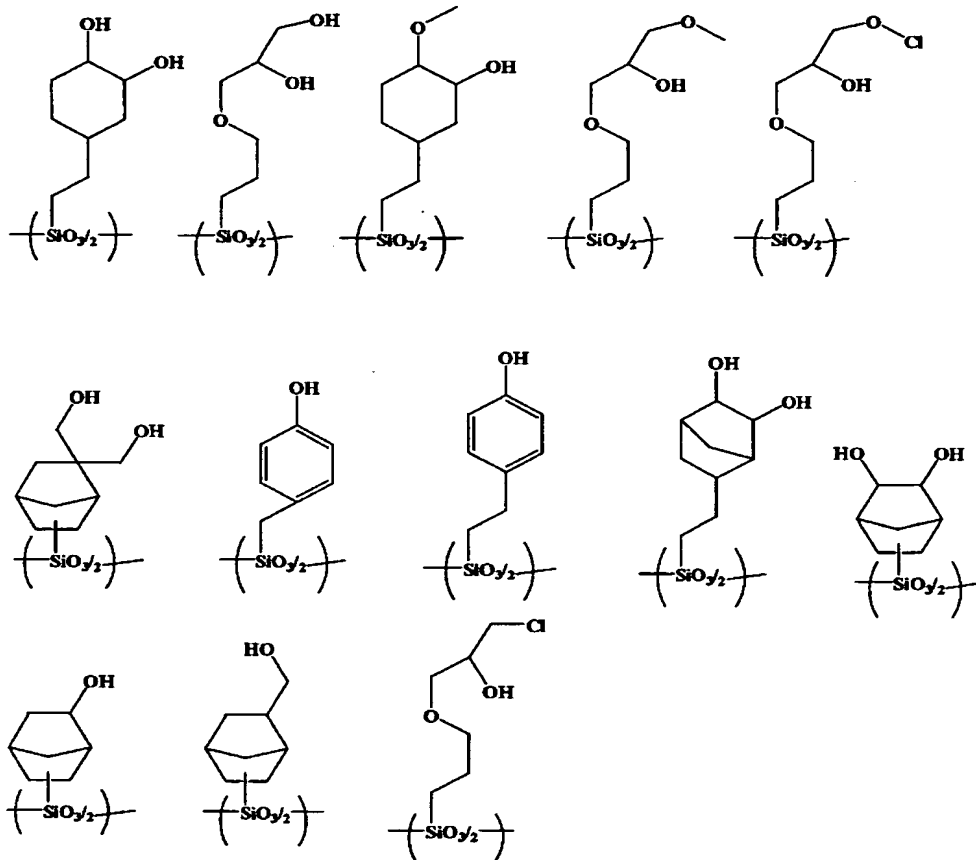
【0049】

一般式(1)、(2)、(3)中の繰り返し単位 $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ に、 R^1 として示される、架橋基を有する1価の有機基は、下記に挙げることができる。尚、下記では、この有機基をポリマー中にペンダントしている状態で示している。

【化 7】



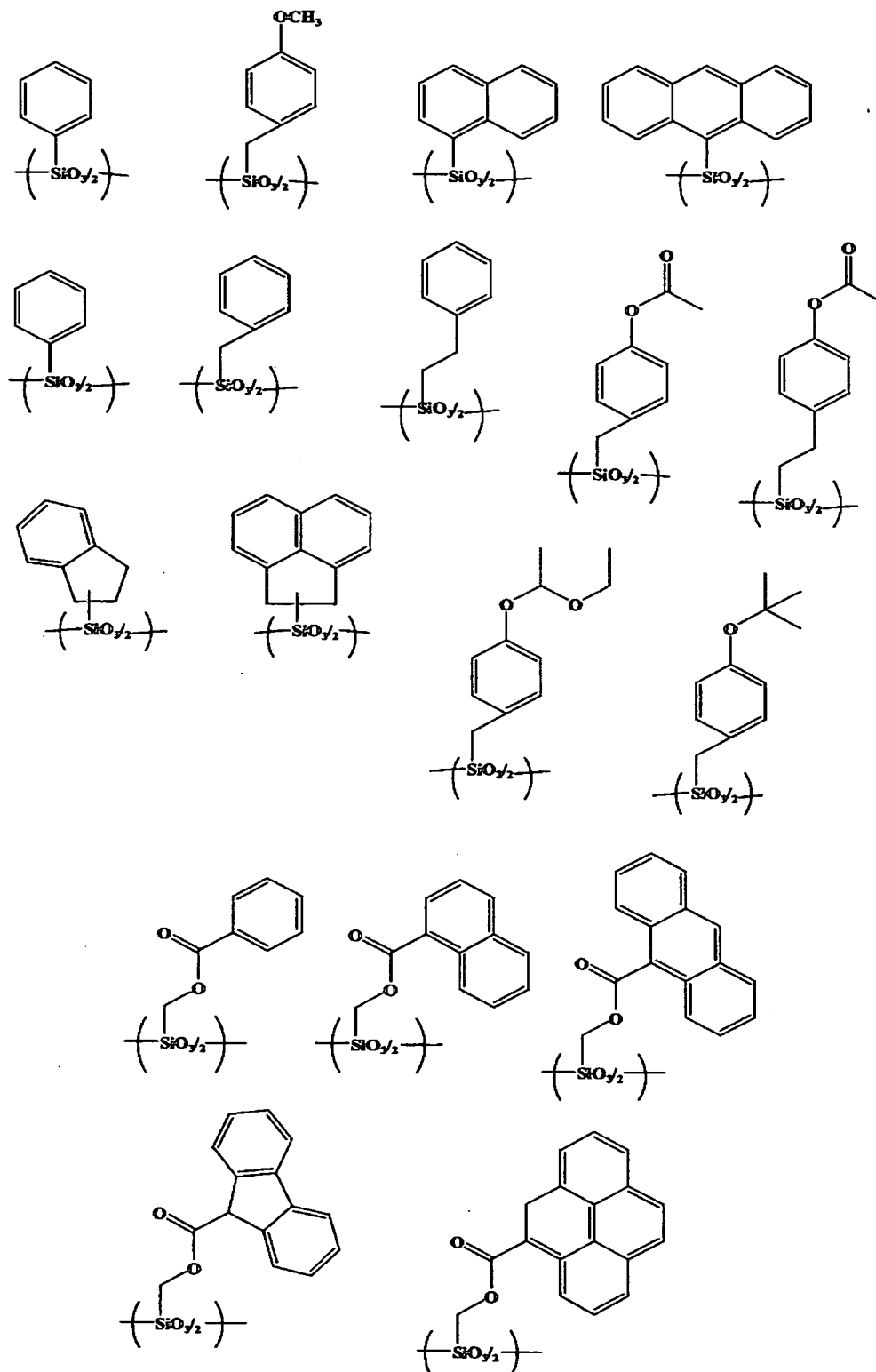
【化 8】



【0050】

次に、一般式(1)、(2)中の繰り返し単位b1、b2に、R²として示される、光吸収基を有する1価の有機基としては、下記に例示することができる。尚、下記では、この有機基をポリマー中にペンダントしている状態で示している。

【化 9】



【0051】

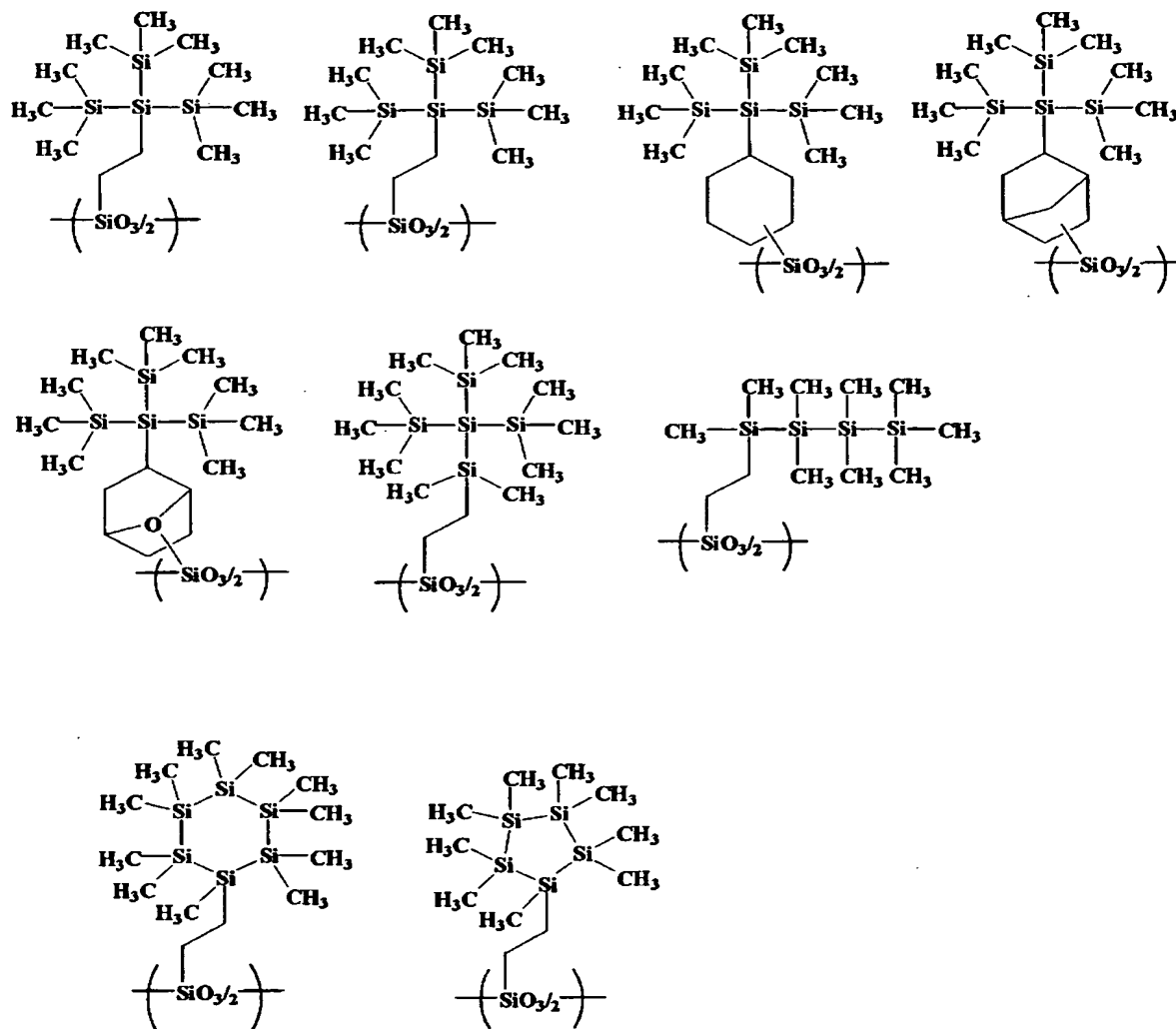
尚、上に例示した光吸収基を有する1価の有機基中の、メトキシ基、アセトキシ基、アセタール基は、重合中あるいは重合後脱保護化して、ヒドロキシ基にすることも可能である。

【0052】

これら芳香族系の光吸収基を有するものの他に、Si-Si結合を有する光吸収基を有

するものを用いることもできる。具体的には下記に挙げることができる。尚、下記では、この有機基をポリマー中にペンダントしている状態で示している。

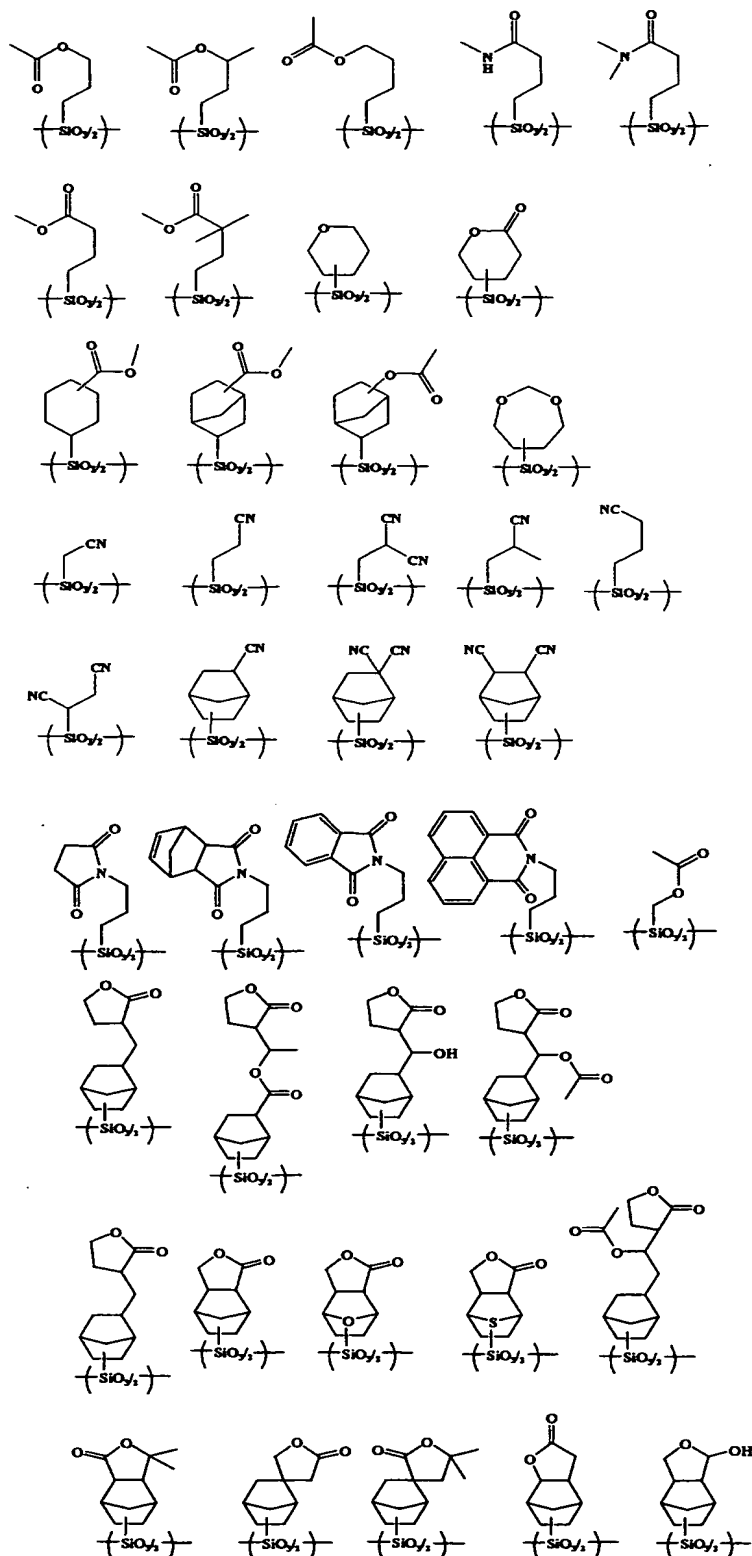
【化 10】



【0053】

次に、一般式(1)、(3)中の繰返し単位 c 1、c 2 に、 R^3 として示される、カルボニル、エステル、ラクトン、アミド、エーテル、ニトリルから選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する 1 価の有機基としては、下記に例示することができる。尚、下記では、この有機基をポリマー中にペンダントしている状態で示している。

【化 11】



また、一般式 (1)、(2)、(3) 中の R^4 、 R^5 、 R^6 で示される水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 1~6 のフッ素化されたアルキル基としては、具体的には、水素原子、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、シクロヘキシル基、トリフルオロプロピル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

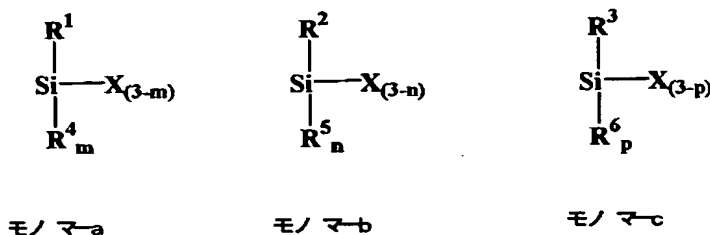
尚、一般式 (1)、(2)、(3) で示される繰り返し単位を含む高分子化合物の分子

量 (Mw) は、それぞれ 1,000~1,000,000 の範囲が好ましく、より好ましくは 1,500~500,000 の範囲である。

【0054】

本発明の反射防止膜材料に用いられる、一般式 (1)、(2)、(3) で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を得るためには下記一般式で示される珪素含有化合物を用いる。

【化12】



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は前述と同様、X は同一又は異種のハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1~4 のアルコキシ基である。m、n、p は 0 の場合重合後のポリマーはシルセスキオキサンであり、シリコンラダー構造の重合体である。m、n、p が 1 の場合、直鎖状のシリコンポリマーである。)

【0055】

これらのモノマー a~c を、加水分解により共縮合することで、本発明の反射防止膜材料に用いる高分子化合物を合成する。加水分解反応における水の量は、モノマー 1 モル当たり 0.2~10 モルを添加することが好ましい。この時に、触媒を用いることもできる。触媒としては、酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、サリチル酸、安息香酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、塩酸、硫酸、硝酸、スルホン酸、メチルスルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基、テトラアルコキシチタン、トリアルコキシモノ (アセチルアセトナート) チタン、テトラアルコキシジルコニウム、トリアルコキシモノ (アセチルアセトナート) ジルコニウムなどの金属キレート化合物を挙げることができるが、重合中にエポキシを開環させない様にし、アルカリや金属の不純物を混入しないようにするためには有機アミンが好ましく用いられる。

【0056】

反応操作としては、モノマーを有機溶媒に溶解させ、水を添加し加水分解反応を開始させる。触媒は水に添加していても良いし、有機溶媒中に添加しておいても良い。反応温度は 0~100℃、好ましくは 10~80℃ である。水の滴下時に 10~50℃ に加熱し、その後 40~80℃ に昇温させて熟成させる方法が好ましい。有機溶媒としては、水に難溶あるいは不溶のものが好ましく、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 tert-ブチル、プロピオン酸 tert-ブチル、プロピレングリコールモノ tert-ブチルエーテルアセテート、γ-ブチラクトンなどが好ましい。

【0057】

その後、触媒の中和反応を行い、有機溶媒層を分別し脱水する。水分の残存は、残存したシラノールの縮合反応を進行させるため、脱水は十分に行う必要がある。硫酸マグネシウムなどの塩やモレキュラーシーブによる吸着法や、溶媒を除去しながらの共沸脱水法が好ましく挙げられる。

架橋基にエポキシ基を含有するものは、酸触媒による縮合反応時に開環してアルコール体にすることもできる。

【0058】

また、本発明の反射防止膜材料は、さらに有機溶剤及び／又は酸発生剤を含有するのが好ましい。

このように、本発明の反射防止膜材料が、さらに有機溶剤及び／又は酸発生剤を含有することで、基板等への塗布後のベーク等により、反射防止膜内での架橋反応を促進することができる。したがって、このような反射防止膜は、フォトレジスト膜とのミキシングの恐れが少なく、フォトレジスト膜への酸の拡散が少ないものとなる。

【0059】

本発明の反射防止膜材料で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0060】

本発明では、これらの有機溶剤の中でも反射防止膜材料中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0061】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同様。）に対して400～4,000部、特に400～3,000部が好適である。

【0062】

本発明の反射防止膜材料においては、熱などによる架橋反応を更に促進させるために酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。

【0063】

本発明で使用される酸発生剤としては、

i.) 下記一般式 (P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3) 又は (P1b) のオニウム塩、

ii.) 下記一般式 (P2) のジアゾメタン誘導体、

iii.) 下記一般式 (P3) のグリオキシム誘導体、

iv.) 下記一般式 (P4) のビススルホン誘導体、

v.) 下記一般式 (P5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

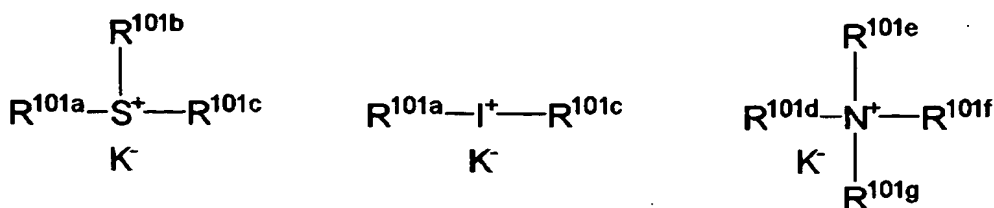
vi.) β -ケトスルホン酸誘導体、

vii.) ジスルホン誘導体、

v i i i .) ニトロベンジルスルホネート誘導体、
i x .) スルホン酸エステル誘導体
等が挙げられる。

【0064】

【化13】



P1a-1

P1a-2

P1a-3

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} に水素原子を加えて示される。 R^{101d} と R^{101e} 、 R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101d} と R^{101e} 及び R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} は炭素数3～10のアルキレン基、又は式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。)

【0065】

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネー

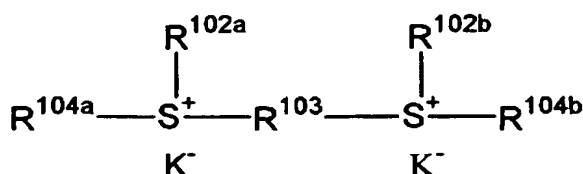
ト、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

又、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} が式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環は、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

(P1a-1)と(P1a-2)は光酸発生剤、熱酸発生剤の両方の効果があるが、(P1a-3)は熱酸発生剤として作用する。

【0066】

【化14】



P1b

(式中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{103} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104a} 、 R^{104b} はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。)

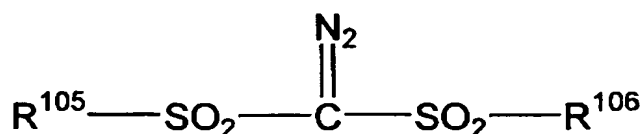
【0067】

上記 R^{102a} 、 R^{102b} として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{103} としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 R^{104a} 、 R^{104b} としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソ

シクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式 (P1a-1)、(P1a-2) 及び (P1a-3) で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0068】

【化15】



P2

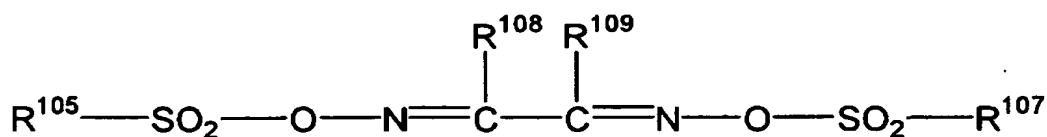
(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0069】

R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0070】

【化16】



P3

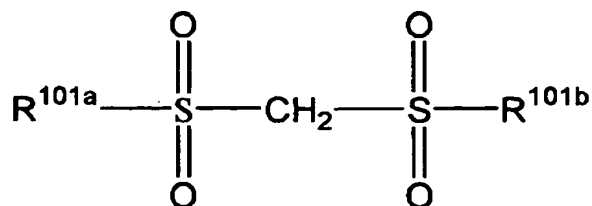
(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹⁰⁵はP2式のものと同様である。)

【0071】

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0072】

【化 17】

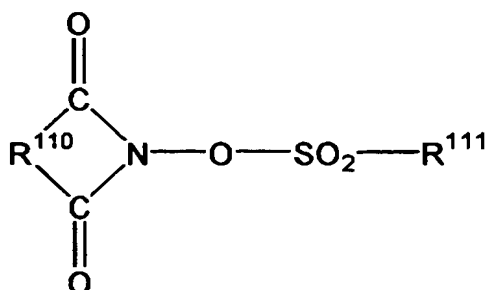


P4

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は前記と同様である。)

【0073】

【化 18】



P5

(式中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0074】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 $\text{R}^{101a} \sim \text{R}^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレンル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0075】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0076】

酸発生剤は、具体的には、オニウム塩としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、*p*-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩を挙げることができる。

【0077】

ジアゾメタン誘導体としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1

ー (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体を挙げるができる。

【0078】

グリオキシム誘導体としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体を挙げるができる。

【0079】

ビススルホン誘導体としては、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体を挙げるができる。

【0080】

β -ケトスルホン誘導体としては、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体を挙げるができる。

【0081】

ジスルホン誘導体としては、ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体を挙げるができる。

【0082】

ニトロベンジルスルホネート誘導体としては、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体を挙げるができる。

【0083】

スルホン酸エステル誘導体としては、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体を挙げるができる。

【0084】

また、N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体としては、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステ

ル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンズルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のズルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0085】

特に、トリフルオロメタンズルホン酸トリフェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンズルホン酸トリフェニルズルホニウム、p-トルエンズルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルズルホニウム、p-トルエンズルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリナフチルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、

ビス (ベンゼンズルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンズルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルズルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルズルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルズルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルズルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルズルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルズルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルズルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、

ビス-O- (p-トルエンズルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンズルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、

ビスナフチルズルホニルメタン等のビスズルホン誘導体、

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンズルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のズルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

【0086】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。
酸発生剤の添加量は、ベースポリマー100部（重量部、以下同様）に対して好ましくは0.1～50部、より好ましくは0.5～40部である。0.1部より少ないと酸発生量が少なく、架橋反応が不十分な場合があり、50部を超えると上層のフォトレジスト膜へ酸が移動することによるミキシング現象が起こる場合がある。

【0087】

さらに、本発明の反射防止膜材料が、さらに架橋剤を含有するのが好ましい。

このように、上記本発明の反射防止膜材料が、さらに架橋剤を含有することで、基板等への塗布後のベーク等により、反射防止膜内での架橋反応を一層促進することができる。

【0088】

ここで、本発明の反射防止膜材料が含有することができる架橋剤とは、酸によりポリマーと架橋する材料であり、例えばメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物等を挙げることができる。

【0089】

前記諸化合物のうち、エポキシ化合物を例示すると、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが例示される。メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1から6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物が挙げられる。グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物が挙げられる。グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がメトキシメチル基化した化合物またはその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物が挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられ、アジド化合物としては、1，1'-ビフェニル-4，4'-ビスアジド、4，4'-メチリデンビスアジド、4，4'-オキシビスアジドが挙げられる。

【0090】

アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1，2-プロパンジオールジビニルエーテル、1，4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1，4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0091】

一般式(1)、(2)、(3)中の R^1 が、架橋基としてエポキシを含有する場合、エポキシとの反応性を上げ、架橋効率を向上させるためには、ヒドロキシ基を含む化合物の添加が有効である。特に、添加剤としては、分子内に2個以上のヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。例えば、4, 8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-デカン、ペンタエリトリトール、1,2,6-ヘキサントリオール、4, 4', 4''-メチリデントリスシクロヘキサノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスシクロヘキサノール、[1, 1'-ビスシクロヘキシル]-4, 4'-ジオール、メチレンビスシクロヘキサノール、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジオール、[1, 1'-ビスシクロヘキシル]-3, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシなどのアルコール基含有化合物、ビスフェノール、メチレンビスフェノール、2, 2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4, 4'-メチリデン-ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[1-メチル-エチリデン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-[1, 3-ジメチルブチリデン]ビスフェノール、4, 4'-[1-メチルエチリデン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'-メチレンビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタノン、4, 4'-メチレンビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4, 4'-[1, 2-エタンジイル]ビスフェノール、4, 4'-[ジエチルシリレン]ビスフェノール、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4, 4', 4''-エチリジントリス[2-メチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール、4, 6-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]1, 3-ベンゼンジオール、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4', 4''-[(1, 2-エタンジイリデン)テトラキスフェノール]、4, 4', 4''-[(1, 2-エタンジイリデン)テトラキス[2-メチルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4'''-[(1, 4-フェニレンジメチリジン)テトラキスフェノール]、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニルメチル)1, 3-ベンゼンジオール、2, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4', 4'''-[(3-メチル-1-プロパニル-3-イリデン)トリスフェノール]、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル]メチル]-4-フルオロフェノール、3, 6-ビス[(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]1, 2-ベンゼンジオール、4, 6-ビス[(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]1, 3-ベンゼンジオール、p-メチルカリックス[4]アレン、2, 2'-メチレンビス[6-[(2, 5/3, 6-ジメチル-4/2-ヒドロキシフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-[(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4'''-テトラキス[(1-メチルエチリデン)ビス(1, 4-シクロヘキシリデン)]フェノール、6, 6'-メチレンビス[4-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-1, 2, 3-ベンゼントリオール]、3, 3', 5, 5'-テトラキス[(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)メチル]-[(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール]などのフェノール低核体が挙げられる。

【0092】

本発明におけるヒドロキシ含有添加剤の配合量は、全樹脂分100重量部に対して5~50重量部が好ましく、特に10~40重量部が好ましい。5重量部未満であるとレジス

トとミキシングを起こす場合があり、50重量部を超えると反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入ることがある。

【0093】

次に、本発明では、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に本発明の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして反射防止膜及び基板をエッチングして基板にパターンを形成するパターン形成方法が提供される。

【0094】

さらに、本発明では、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に本発明の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして反射防止膜をエッチングし、さらにパターンが形成された反射防止膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成するパターン形成方法も提供される。

【0095】

これらのパターン形成方法について図2を参照して説明する。

先ず、図2(a)に示すレジストパターン形成までについて説明する。

反射防止膜10は、スピコート法などで本発明の反射防止膜材料を基板12上に塗布して形成することが可能である。スピコートなどで塗布後、有機溶剤を蒸発し、上層となるフォトレジスト膜11とのミキシング防止のため、ベークして架橋反応を促進させることが望ましい。ベーク温度は80～300℃の範囲内で、ベーク時間は10秒から300秒の範囲内が好ましく用いられる。

【0096】

反射防止膜10を形成した後、その上にフォトレジスト膜11を形成するが、反射防止膜の形成時と同様スピコート法が好ましく用いられる。フォトレジスト膜材料をスピコートなどで塗布後、プリベークを行うが、プリベーク条件としては、80℃から180℃の温度範囲で10秒から300秒の時間範囲が好ましい。その後、パターン回路領域の露光を行い、ポストエクスポージャーベーク(PEB)、現像液での現像を行い、レジストパターンを得る(図2(a))。

【0097】

次に、図2(b)に示すパターン形成までについて説明する。

フォトレジスト膜11をマスクとして反射防止膜10をエッチングするには、フロン系ガス、窒素ガス、炭酸ガスなどを使ってエッチングを行う。本発明の反射防止膜材料から形成された反射防止膜10は、前記ガスに対するエッチング速度が速く、上層のフォトレジスト膜11の膜減りが小さいという特徴がある。

【0098】

次の基板12のエッチングは、下地層12b上の被加工層12aがSiO₂、SiNであればフロン系ガスを主体としたエッチング、p-SiやAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う。本発明の反射防止膜材料から形成された反射防止膜10は、塩素、臭素に対するエッチング耐性に優れ、特に被加工層がp-SiやAl、Wなどの場合、ハードマスクとして適用可能である。被加工層12aがSiO₂、SiN膜の場合においても、本発明の反射防止膜材料から形成された反射防止膜10は、フォトレジスト膜11よりはエッチング速度が速いが、基板12よりはエッチング速度が遅く、ハードマスクとして機能し得る。

従って、基板12の被加工層12aをエッチング除去してパターンを作成する場合、フ

ォトレジスト膜 11 をマスクとしてもよいし、パターンが形成された反射防止膜 10 をマスクとして加工するようにしてもよい。

【0099】

さらに、本発明では、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に有機膜を形成し、該有機膜の上に本発明の反射防止膜材料を塗布し、ベークして反射防止膜を形成し、該反射防止膜上にフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してフォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして反射防止膜をエッチングし、パターンが形成された反射防止膜をマスクにして有機膜をエッチングし、さらに基板をエッチングして基板にパターンを形成するパターン形成方法が提供される。

【0100】

このように、本発明の反射防止膜材料から形成された反射防止膜は、例えば 3 層レジストプロセスといった多層レジストプロセスにおいて中間層としての適用も可能である。このパターン形成方法について図 3 を参照して説明する。

【0101】

先ず、図 3 (a) に示すレジストパターン形成までについて説明する。

基板 22 上に有機膜 23 をスピンコート法などで形成する。この有機膜 23 は、基板 22 をエッチングするときのマスクとして作用するので、エッチング耐性が高いことが望ましく、上層の珪素含有反射防止膜 20 とミキシングしないことが求められるので、スピンコート等で塗布した後に熱あるいは酸によって架橋することが望ましい。この有機膜 23 の上に本発明の反射防止膜材料から形成する反射防止膜 20、フォトレジスト膜 21 を前記方法と同様の方法で作成する。その後、パターン回路領域の露光、現像液での現像によってレジストパターンを得る (図 3 (a))。

ここで、有機膜としては、クレゾールノボラック、ナフトールノボラック、カトールジシクロペンタジエンノボラック、アモルファスカーボン、ポリヒドロキシシスチレン、(メタ) アクリレート、ポリイミド、ポリスルホン等の樹脂が挙げられる。

【0102】

次に、図 3 (b) に示すように、パターンが形成されたフォトレジスト膜 21 をマスクとして反射防止膜 20 のエッチングを行い、レジストパターンを反射防止膜 20 に転写する。次に、図 3 (c) に示すように、反射防止膜 20 に形成されたパターンを酸素プラズマエッチングなどによって有機膜 23 に転写する。この時、フォトレジスト膜 21 も同時にエッチング除去される。次に、図 3 (d) に示すように、下地層 22b の上の被加工層 22a のエッチングを行い、基板 22 にパターンを形成する。

【実施例】

【0103】

以下、合成例、比較合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

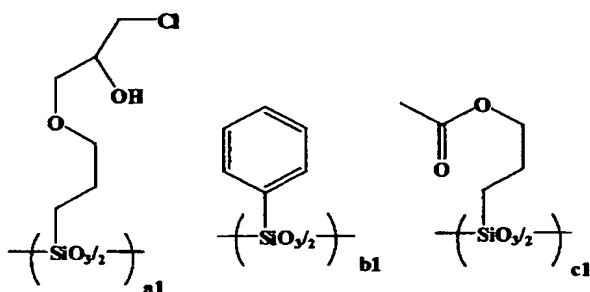
(合成例 1)

テトラヒドロフラン (THF) 200 g、純水 100 g に 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 23.6 g とフェニルトリメトキシシラン 19.8 g と 3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン 22.3 g を溶解させ液温を 35℃ にし、37% 塩酸水を 21 g、1 時間かけて滴下し、その後 64℃ に昇温し、シラノールの縮合反応とエポキシ基の開環反応、塩酸の付加反応を行った。

【0104】

前記反応液にジエチルエーテルを 200 g 加え水層を分別し、有機液層を超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー 1 を得た。

【化 19】



ポリマー1

【 0 1 0 5 】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (M_w) = 3 3 0 0

共重合比 $a_1 : b_1 : c_1 = 0.35 : 0.3 : 0.35$

【 0 1 0 6 】

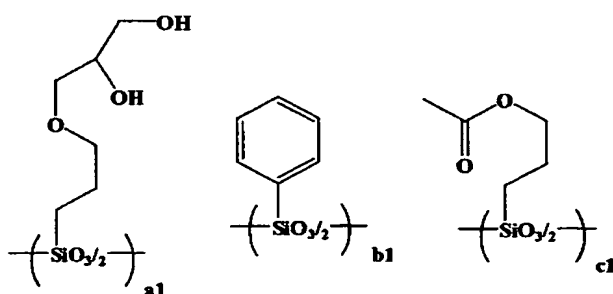
(合成例 2)

テトラヒドロフラン 200 g、純水 100 g に 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 23.6 g とフェニルトリメトキシシラン 19.8 g と 3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン 22.3 g を溶解させ液温を 35℃ にし、70% 硝酸を 9.6 g、1 時間かけて滴下し、その後 64℃ に昇温し、シラノールの縮合反応とエポキシ基の開環反応を行った。

【 0 1 0 7 】

前記反応液にジエチルエーテルを200g加え水層を分別し、有機液層を超純水で2回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を200g加え、液温を60℃に加熱しながらの減圧下にTHF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー2を得た。

【化 2 0】



ポリマー 2

【 0 1 0 8 】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMRによって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (M_w) = 3 1 0 0

共重合比 $a_1 : b_1 : c_1 = 0.3 : 0.3 : 0.4$

【 0 1 0 9 】

(合成例 3)

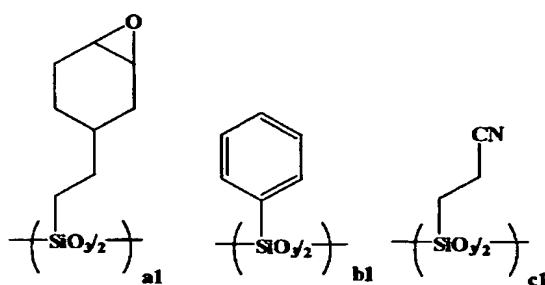
テトラヒドロフラン200 g、純水100 gに2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン24. 6 gとフェニルトリメトキシシラン19. 8 gと2-シ

アノエチルトリメトキシシラン 17.2 g を溶解させ液温を 35℃ にし、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 1.7 g 添加し、その後 60℃ に昇温し、シラノールの縮合反応を行った。

【0110】

前記反応液にジエチルエーテルを 200 g 加え水層を分別し、有機液層 1% の酢酸とを超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー 3 を得た。

【化 2 1】



ポリマー 3

【0111】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (Mw) = 2500

共重合比 a1 : b1 : c1 = 0.26 : 0.31 : 0.43

【0112】

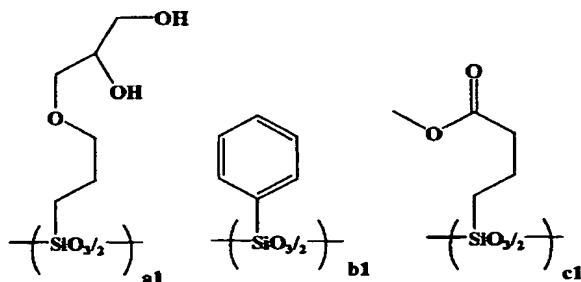
(合成例 4)

テトラヒドロフラン 200 g、純水 100 g に 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 23.6 g とフェニルトリメトキシシラン 19.8 g と 3-ブチル酸メチルトリメトキシシラン 22.3 g を溶解させ液温を 35℃ にし、70% 硝酸を 9.6 g、1 時間かけて滴下し、その後 64℃ に昇温し、シラノールの縮合反応とエポキシ基の開環反応を行った。

【0113】

前記反応液にジエチルエーテルを 200 g 加え水層を分別し、有機液層を超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー 4 を得た。

【化 2 2】



ポリマー 4

【0114】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (Mw) = 3800

共重合比 a1 : b1 : c1 = 0.42 : 0.28 : 0.30

【0115】

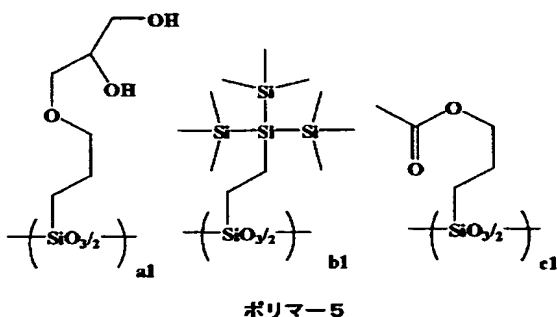
(合成例5)

テトラヒドロフラン 200 g、純水 100 g にトリス (トリメチルシリル) シリルエチルトリメトキシシラン 15.9 g と 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン 28.3 g と 3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン 22.3 g を溶解させ液温を 35℃ にし、70%硝酸を 9.6 g、1時間かけて滴下し、その後 64℃ に昇温し、シラノールの縮合反応とエポキシ基の開環反応を行った。

【0116】

前記反応液にジエチルエーテルを 200 g 加え水層を分別し、有機液層を超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー 5 を得た。

【化23】



【0117】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (Mw) = 2500

共重合比 a1 : b1 : c1 = 0.34 : 0.38 : 0.28

【0118】

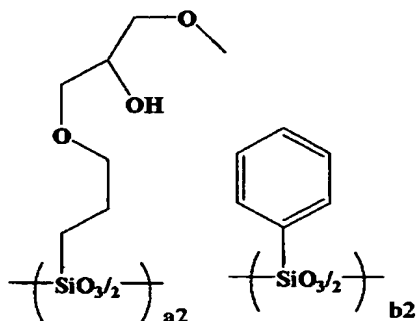
(合成例6)

テトラヒドロフラン 200 g、純水 100 g に 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 23.6 g と フェニルトリメトキシシラン 19.8 g と メタノール 12 g を溶解させ液温を 35℃ にし、70%硝酸を 9.6 g、1時間かけて滴下し、その後 64℃ に昇温し、シラノールの縮合反応とエポキシ基の開環反応とメトキシ化を行った。

【0119】

前記反応液にジエチルエーテルを 200 g 加え水層を分別し、有機液層を超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー 6 を得た。

【化 2 4】



ポリマー 6

【0120】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (Mw) = 4200

共重合比 $a2 : b2 = 0.65 : 0.35$

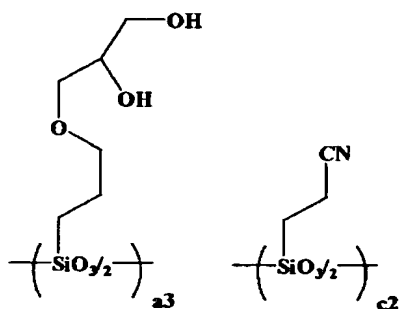
【0121】

(合成例 7)

テトラヒドロフラン 200 g、純水 100 g に 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 23.6 g と 2-アセトキシプロピルトリメトキシシラン 48.8 g を溶解させ液温を 35℃ にし、70% 硝酸を 9.6 g、1 時間かけて滴下し、その後 64℃ に昇温し、シラノールの縮合反応とエポキシ基の開環反応を行った。

前記反応液にジエチルエーテルを 200 g 加え水層を分別し、有機液層を超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー 7 を得た。

【化 2 5】



ポリマー 7

【0122】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (Mw) = 4500

共重合比 $a3 : c2 = 0.28 : 0.72$

【0123】

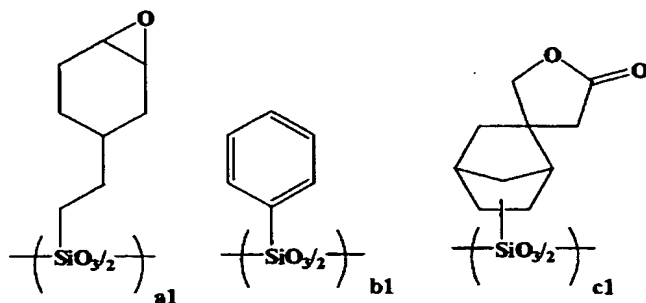
(合成例 8)

テトラヒドロフラン 200 g、純水 100 g に 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 24.6 g と フェニルトリメトキシシラン 19.8 g とスピロ [2-オキソオキソラン-3,5'-ビシクロ [2.2.1]ヘプタントリメトキシシラ

ン] 28.6 g を溶解させ液温を 35℃ にし、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 1.7 g 添加し、その後 60℃ に昇温し、シラノールの縮合反応を行った。

前記反応液にジエチルエーテル 200 g 加え水層を分別し、有機液層 1% の酢酸とを超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示されるポリマー 8 を得た。

【化 26】



ポリマー 8

【0124】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (Mw) = 2300

共重合比 a1 : b1 : c1 = 0.32 : 0.30 : 0.38

【0125】

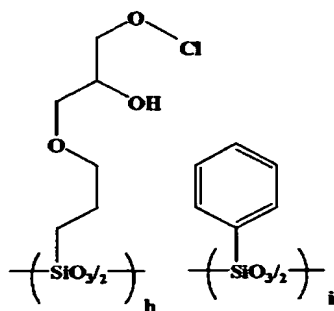
(比較合成例 1)

テトラヒドロフラン (THF) 200 g、純水 100 g にフェニルトリメトキシシラン 39.6 g と 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン 28.3 g、メタノール 12 g を溶解させ液温を 35℃ にし、37% 塩酸水を 21 g、1 時間かけて滴下し、その後 64℃ に昇温し、シラノールの縮合反応とエポキシ基の開環反応、メトキシ化反応を行った。

【0126】

前記反応液にジエチルエーテルを 200 g 加え水層を分別し、有機液層を超純水で 2 回洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 200 g 加え、液温を 60℃ に加熱しながらの減圧下に THF、ジエチルエーテル水を除去し、下に示される比較ポリマー 1 を得た。

【化 27】



比較ポリマー 1

【0127】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によってポリスチレン換算の分子

量 (Mw) を求め、 C^{13} -NMR によって共重合比を下記の通りに求めた。

分子量 (Mw) = 4500

共重合比 $h : i = 0.72 : 0.28$

【0128】

(実施例、比較例)

[反射防止膜材料の調整]

上記合成例 1～8、比較合成例 1 で得られた高分子化合物を用いて、FC-430 (住友スリーエム社製) 0.1 重量% を含む有機溶剤中に表 1 に示す割合で溶解させ、0.1 μm の弗素樹脂製のフィルターでろ過することによって反射防止膜材料 (実施例 1～9、比較例 1) をそれぞれ調製した。

【0129】

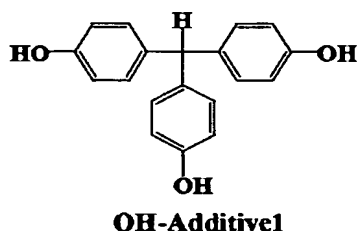
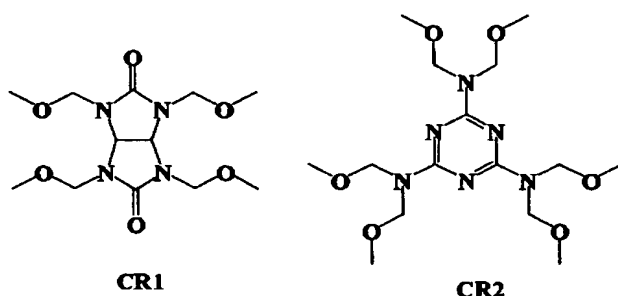
表 1 中の各組成は次の通りである。

ポリマー 1～8: 合成例 1～8 より、

比較ポリマー 1: 比較合成例 1 より、

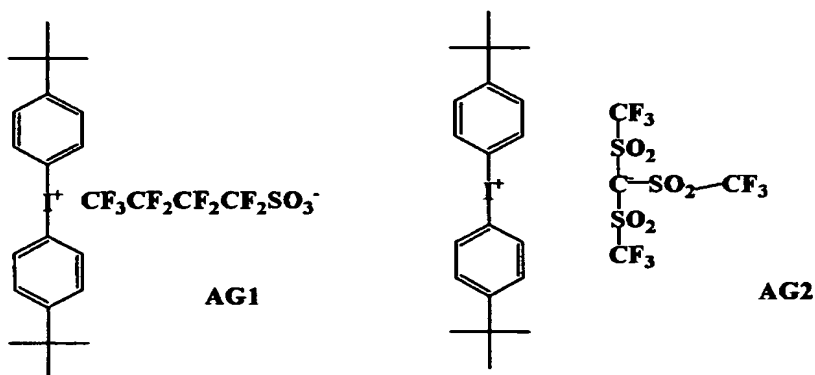
架橋剤: CR1、CR2、OH-Additive1 (下記構造式参照。)、

【化 28】



酸発生剤: AG1、AG2 (下記構造式参照。)、

【化 29】



有機溶剤: PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)。

【0130】

このようにして調製した反射防止膜材料をシリコン基板上に塗布して、200℃で120秒間バークして膜厚193nmの反射防止膜を形成した。

反射防止膜を形成後、J. A. ウーラム社の入射角度可変の分光エリプソメーター (VASE) で波長193nmにおける反射防止膜の屈折率 (n, k) を求め結果を表1に示した。

【0131】

【表1】

	ポリマー (重量部)	架橋剤 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	有機溶剤 (重量部)	波長193nmにおける 屈折率	
					n値	k値
実施例1	ポリマー1 (10)	CR1 (2)	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.81	0.20
実施例2	ポリマー2 (10)	CR1 (2)	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.78	0.21
実施例3	ポリマー3 (10)	—	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.77	0.28
実施例4	ポリマー3 (10)	OH- Additive 1 (1)	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.75	0.32
実施例5	ポリマー4 (10)	CR1 (2)	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.78	0.25
実施例6	ポリマー5 (10)	CR1 (2)	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.68	0.18
実施例7	ポリマー6 (5.0) ポリマー7 (5.0)	CR1 (2)	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.62	0.30
実施例8	ポリマー2 (10)	CR1 (2)	AG2 (0.2)	PGMEA (100)	1.77	0.23
実施例9	ポリマー8 (10)	CR1 (2)	AG2 (0.2)	PGMEA (100)	1.72	0.22
比較例1	比較ポリマー1 (10)	CR1 (2)	AG1 (0.2)	PGMEA (100)	1.60	0.30

【0132】

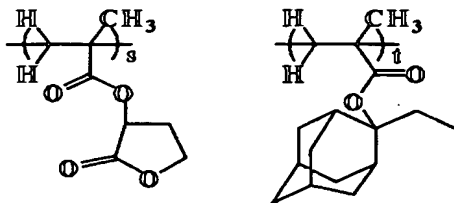
表1に示すように、実施例1～9、比較例1の反射防止膜は、屈折率のn値が1.5～1.9、k値が0.15以上の範囲であり、十分な反射防止効果を発揮できるだけの最適なn値及びk値を有することが判る。

【0133】

[フォトレジスト膜材料の調製]

フォトレジスト膜材料のベース樹脂として下記重合体 (ポリマーA～ポリマーC) を準備した。

【化30】



ポリマーA

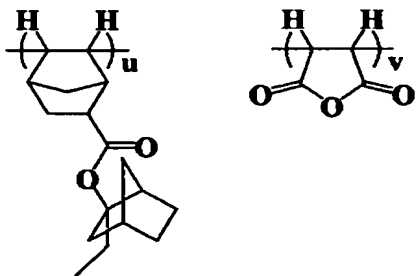
ポリマーAは、上に示される繰り返し単位s、tからなる重合体である。この重合体の共重合比及び重量平均分子量 (Mw) を以下に示す。

共重合比 s : t = 0.40 : 0.60

分子量 (M_w) = 8800

【0134】

【化31】



ポリマーB

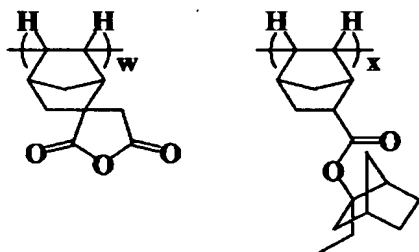
ポリマーBは、上に示される繰り返し単位 u 、 v からなる重合体である。この重合体の共重合比及び重量平均分子量 (M_w) を以下に示す。

共重合比 $u : v = 0.50 : 0.50$

重量平均分子量 (M_w) = 8300

【0135】

【化32】



ポリマーC

ポリマーCは、上に示される繰り返し単位 w 、 x からなる重合体である。この重合体の共重合比及び重量平均分子量 (M_w) を以下に示す。

共重合比 $w : x = 0.40 : 0.60$

重量平均分子量 (M_w) = 18300

【0136】

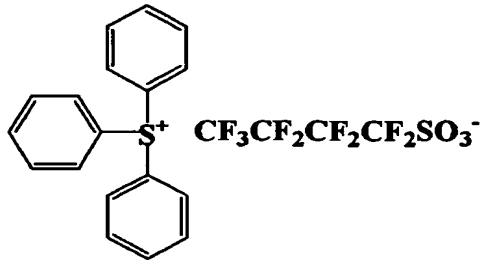
上記準備した重合体 (ポリマーA～ポリマーC) を用いて、下記表2に示す組成でAr Fリソグラフィー用のフォトレジスト膜材料1～3をそれぞれ調製した。

表2中の各組成は次の通りである。

ポリマー: ポリマーA～ポリマーC、

酸発生剤: PAG1 (下記構造式参照。)、

【化 3 3】

**PAG1**

塩基添加剤：トリエタノールアミン、

有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）。

【0137】

【表 2】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基添加剤 (重量部)	有機溶剤 (重量部)
フォトレジスト膜 材料1	ポリマーA (100)	PAG1 (2.0)	トリエタノールアミン (0.2)	PGMEA (6000)
フォトレジスト膜 材料2	ポリマーB (100)	PAG1 (2.0)	トリエタノールアミン (0.2)	PGMEA (6000)
フォトレジスト膜 材料3	ポリマーC (100)	PAG1 (2.0)	トリエタノールアミン (0.2)	PGMEA (6000)

【0138】

[パターン形状の観察、及びエッチング耐性試験]

(1) パターン形状の観察

上記調製した反射防止膜材料（実施例 1～9、比較例 1）をシリコン基板上に塗布して、200℃で120秒間ベークして膜厚193nmの反射防止膜を形成した。

【0139】

次に、反射防止膜の上に、表3に示される組合せで、上記調製したフォトレジスト膜材料1～3を塗布して、120℃で60秒間ベークし、膜厚250nmのフォトレジスト膜を形成した。

【0140】

次いで、ArF露光装置（ニコン社製；S305B、NA0.68、σ0.85、2/3輪体照明、Crマスク）で露光し、110℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で現像し、0.13μmラインアンドスペースのポジ型のレジストパターンを得た。得られたレジストパターン形状（フォトレジスト膜の断面形状）について、裾引きやアンダーカット、インターミキシング現象が起きていないかを観察し、結果を表3に示した。

【0141】

【表 3】

反射防止膜材料	フォトリソスト膜材料	130nmラインアンドスペースレジストパターン形状
実施例1	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例2	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例3	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例4	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例5	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例6	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例7	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例8	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例9	フォトリソスト膜材料1	垂直、裾引き無し
実施例1	フォトリソスト膜材料2	垂直、裾引き無し
実施例1	フォトリソスト膜材料3	垂直、裾引き無し
比較例1	フォトリソスト膜材料1	やや逆テーパ、裾引き有り

【0142】

その結果、実施例1～9の反射防止膜材料を用いた場合では、フォトリソスト膜は反射防止膜との境界付近で裾引きやアンダーカット、インターミキシング現象が起きておらず、矩形のパターンが得られていることを確認した。しかし、比較例1の反射防止膜材料を用いた場合、やや逆テーパおよび裾引きが観察された。

【0143】

(2) エッチング耐性試験

前記反射防止膜材料（実施例1～9、比較例1）から形成した反射防止膜、及び前記フォトリソスト膜材料（フォトリソスト膜材料1～3）から形成したフォトリソスト膜のエッチング耐性について、以下のような2系統の条件で評価した。

【0144】

1) CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後の反射防止膜、フォトリソスト膜、 SiO_2 膜の膜厚差を測定した。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40 Pa
RFパワー	1,300 W
ギャップ	9 mm
CHF_3 ガス流量	30 ml/min
CF_4 ガス流量	30 ml/min

Ar ガス流量 100 ml/min
時間 10 sec

この結果を表 4 に示した。

【0145】

【表 4】

膜材料等	CHF ₃ /CF ₄ 系ガスエッチング速度 (nm/min.)
実施例 1	265
実施例 2	285
実施例 3	221
実施例 4	254
実施例 5	261
実施例 6	269
実施例 7	268
実施例 8	262
実施例 9	266
比較例 1	255
フォトレジスト膜材料 1	142
フォトレジスト膜材料 2	125
フォトレジスト膜材料 3	112
SiO ₂	450

【0146】

表 4 に示すように、本発明の反射防止膜材料（実施例 1～実施例 9）から形成した反射防止膜は、CHF₃/CF₄ 系ガスでのドライエッチングの速度が、フォトレジスト膜に比べて十分に速い速度で、SiO₂ 膜に比べれば十分に遅いものである。そのため、基板の被加工層が SiO₂ 膜の場合、基板エッチングにおけるハードマスクとしての十分な機能を有する。

【0147】

2) Cl₂/BCl₃ 系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置 L-507D-L を用い、エッチング前後の反射防止膜、p-Si の膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 40.0 Pa
RF パワー 300 W
ギャップ 9 mm
Cl₂ ガス流量 30 ml/min
BCl₃ ガス流量 30 ml/min
CHF₃ ガス流量 100 ml/min
O₂ ガス流量 2 ml/min
時間 60 sec

この結果を表5に示した。

【0148】

【表5】

膜材料等	Cl ₂ /BCl ₃ 系ガスエッチング速度 (nm/min.)
実施例1	115
実施例2	118
実施例3	111
実施例4	122
実施例5	114
実施例6	122
実施例7	125
実施例8	129
実施例9	126
比較例1	120
p-Si	300

【0149】

表5に示すように、本発明の反射防止膜材料（実施例1～実施例9）から形成した反射防止膜は、Cl₂/BCl₃系ガスでのドライエッチングの速度が、p-Siに比較して十分に遅いものである。したがって、基板の被加工層がp-Siの場合には、ハードマスクとしての性能を満たしている。

【0150】

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【図面の簡単な説明】

【0151】

【図1】 反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

【図2】 本発明のパターン形成方法に関する説明図である。（a）現像後のレジストパターン、（b）基板ドライエッチング後のパターン。

【図3】 本発明の別のパターン形成方法に関する説明図である。（a）現像後のレジストパターン、（b）反射防止膜に転写されたパターン、（c）有機膜に転写されたパターン、（d）基板ドライエッチング後のパターン。

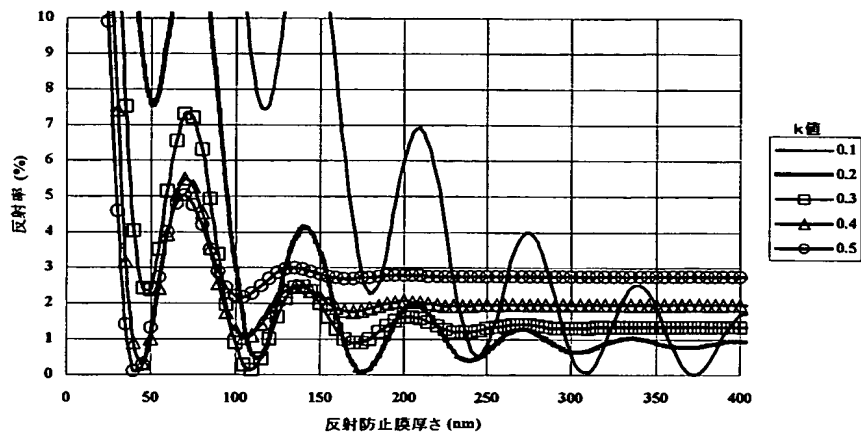
【符号の説明】

【0152】

10、20…反射防止膜、 11、21…フォトリソレジスト膜、 12、22…基板、
12a、22a…被加工層、 12b、22b…下地層、 23…有機膜。

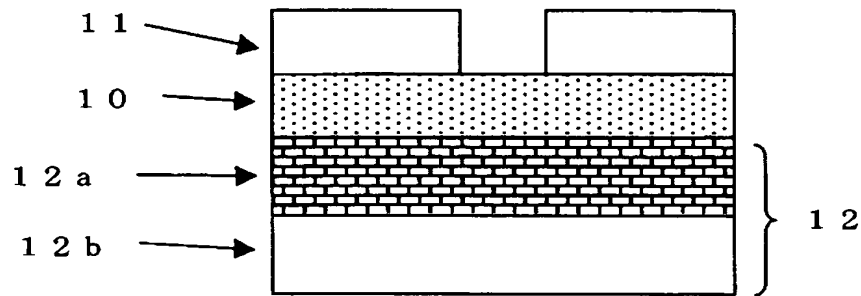
【書類名】 図面

【図 1】

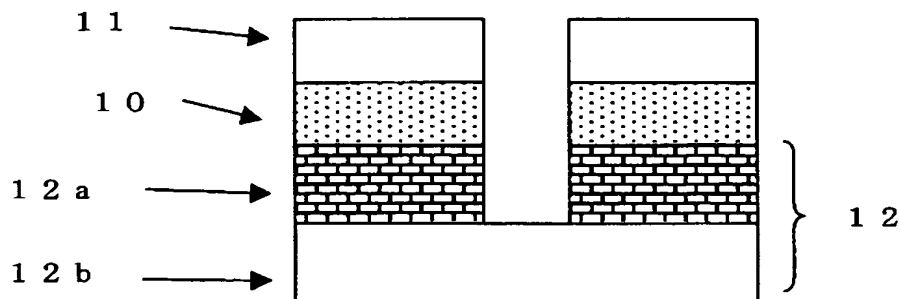


【図 2】

(a)

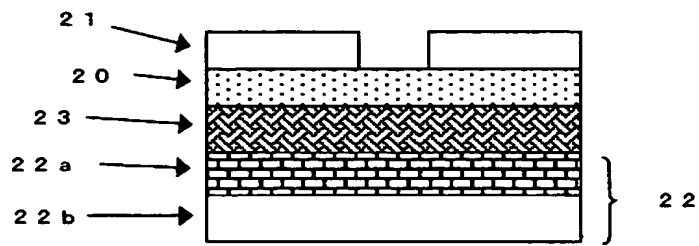


(b)

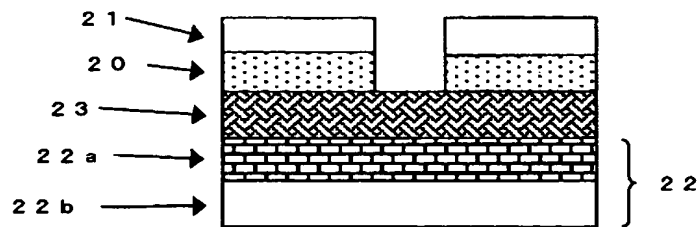


【図 3】

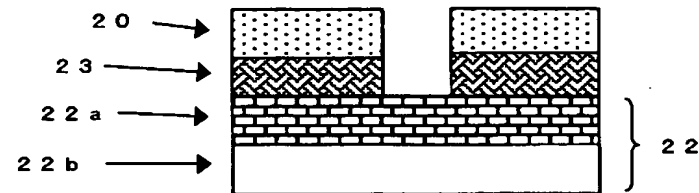
(a)



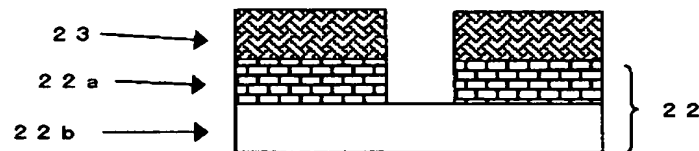
(b)



(c)



(d)



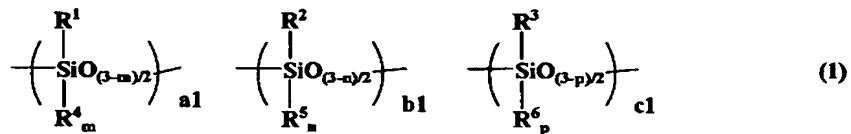
【書類名】要約書

【要約】

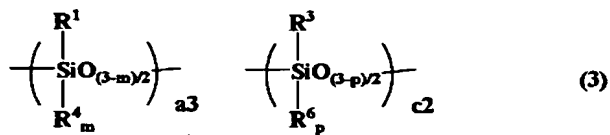
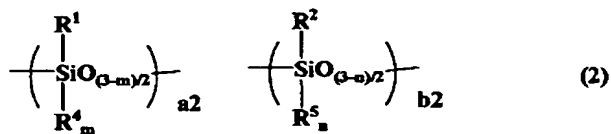
【課題】短波長の露光に対して、優れた反射防止効果を有し、エッチング選択比が高く、即ち、フォトリソ膜に対してエッチング速度が十分に速く、被加工基板よりもエッチング速度が十分に遅く、さらに、反射防止膜の上のフォトリソ膜に形成するレジストパターン形状を垂直形状にできる反射防止膜材料を提供する。

【解決手段】リソグラフィーで用いられる反射防止膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むもの、又は下記一般式(2)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(3)で示される共重合による繰り返し単位を有する高分子化合物を含むものであることを特徴とする反射防止膜材料。

【化 3 4】



【化 3 5】



【選択図】

なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-369596
受付番号	50301796545
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年11月 4日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月29日

特願 2003-369596

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社